

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-192876

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08G 59/62

C08K 3/00

C08K 3/22

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Application number : 2001-396133

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 27.12.2001

(72)Inventor : IKEMURA KAZUHIRO
NISHIOKA TSUTOMU
YAMAGUCHI YOSHIO(54) RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR, AND SEMICONDUCTOR
DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin
composition for sealing a semiconductor, having
excellent moisture resistance and flame retardancy.SOLUTION: This resin composition for sealing the
semiconductor comprises (A) an epoxy resin, (B) a
phenol resin, (C) a composite metal hydroxide having a
polygonal form represented by general formula (1): $Mg_{1-X}Zn_X(OH)_2$ (wherein, X is a positive number of 0.01-0.5),
and (D) an ion scavenger.

[化式(1)において、Xは0.01~0.5の正の数である。]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-192876

(P2003-192876A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 M 1 0 9
	3/22	3/22	
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-396133(P2001-396133)

(22) 出願日 平成13年12月27日 (2001. 12. 27)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 池村 和弘

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(72) 発明者 西岡 務

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】耐湿性および難燃性に優れた半導体封止用樹脂組成物を提供する。

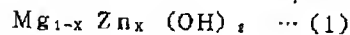
【解決手段】下記の(A)～(D)成分を含有する半導体封止用樹脂組成物である。

* (A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式(1)で表される多面体形状の複合化金属水酸化物。

【化1】



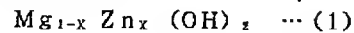
[上記式(1)において、Xは0.01～0.5の正の数である。]

(D) イオン捕捉剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(D)成分を含有することを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

(A) エポキシ樹脂。



〔上記式(1)において、Xは0.01～0.5の正の数である。〕

(D) イオン捕捉剤。

【請求項2】 上記(C)成分である多面体形状の複合化金属水酸化物が、下記に示す粒度分布(c1)～(c3)を有する請求項1記載の半導体封止用樹脂組成物。

(c1) 粒径1.3μm未満のものが10～55重量%。

(c2) 粒径1.3～2.0μm未満のものが35～65重量%。

(c3) 粒径2.0μm以上のものが10～30重量%。

【請求項3】 請求項1または2記載の半導体封止用樹脂組成物であって、含窒素有機化合物を含有してなる請求項1または2記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

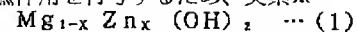
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐湿性および難燃性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】トランジスタ、IC、LSI等の半導体素子は、従来からエポキシ樹脂組成物を用いて封止され電子部品化されている。この電子部品は、難燃性の規格であるUL94 V-0に適合することが必要不可欠であり、これまでは、その難燃作用を付与するため、臭素※



〔上記式(1)において、Xは0.01～0.5の正の数である。〕

(D) イオン捕捉剤。

【0008】また、上記半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

【0009】なお、本発明の半導体封止用樹脂組成物における(C)成分の、多面体形状の複合化金属水酸化物とは、図1に示すような、六角板形状を有するもの、あるいは、鱗片状等のように、いわゆる厚みの薄い平板形状の結晶形状を有するものではなく、縦、横とともに厚み方向(c軸方向)への結晶成長が大きい、例えば、板状結晶のものが厚み方向(c軸方向)に結晶成長してより立体的かつ球状に近似させた粒状の結晶形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体等の形状を有する

* (B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式(1)で表される多面体形状の複合化金属水酸化物。

【化1】

※化エポキシ樹脂や酸化アンチモン等のアンチモン化合物を添加する方法が採られてきた。

10 【0003】ところが、最近、環境保全の観点から、ハロゲン系難燃剤、酸化アンチモンを使用せずに難燃性を付与した難燃性エポキシ樹脂組成物が要求されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この要求に対して、例えば、難燃剤として、金属酸化物、硼素化合物、赤燐化合物等を用いることが検討されているが、これら化合物には不純物を多く含有しており、これに起因した耐湿性の低下や、流動性の低下による成形性不良の発生等により実用化されていない、もしくは実用化レベルまで達していないのが実状である。

20 【0005】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、良好な流動性ととともに耐湿性および難燃性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いて得られる信頼性の高い半導体装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は、下記の(A)～(D)成分を含有する半導体封止用樹脂組成物を第1の要旨とする。

【0007】(A) エポキシ樹脂。

(B) フェノール樹脂。

(C) 下記の一般式(1)で表される多面体形状の複合化金属水酸化物。

【化2】

複合化金属水酸化物をいい、通常、これらの混合物である。もちろん、上記多面体形状は、結晶の成長のしかた以外にも、粉碎や摩砕等によっても多面体の形は変化し、より立体的かつ球状に近似させることが可能となる。このように、本発明では、上記多面体形状の複合化金属水酸化物を用いることにより、従来のような六角板形状を有するもの、あるいは、鱗片状等のように、平板形状の結晶形状を有するものに比べ、樹脂組成物の流動性の低下を抑制することができる。

50 【0010】本発明の複合化金属水酸化物の形状について、略8面体形状のものを例にしてさらに詳細に説明する。すなわち、本発明の複合化金属水酸化物の一例である8面体形状のものは、平行な上下2面の基底面と外周

6面の角錐面とからなり、上記角錐面が上向き傾斜面と下向き傾斜面とが交互に配設された8面体形状を呈している。

【0011】より詳しく説明すると、従来の厚みの薄い平板形状の結晶形状を有するものは、例えば、結晶構造としては六方晶系であり、図2に示すように、ミラー・ブラベー指数において(00・1)面で表される上下2面の基底面10と、{10・0}の型面に属する6面の角筒面11で外周が囲まれた六角柱状である。そして、【001】方向(c軸方向)への結晶成長が少ないため、薄い六角柱状を呈している。

【0012】これに対し、本発明の複合化金属水酸化物は、図3に示すように、結晶成長時の晶癖制御により、(00・1)面で表される上下2面の基底面12と、{10・1}の型面に属する6面の角錐面13で外周が囲まれている。そして、上記角錐面13は、(10・1)面等の上向き傾斜面13aと、(10・ $\bar{1}$)面等の下向き傾斜面13bとが交互に配設された特殊な晶癖を有する8面体形状を呈している。また、c軸方向への結晶成長も従来のものに比べて大きい。図3に示すものは、板状に近い形状であるが、さらにc軸方向への結晶成長が進み、晶癖が顕著に現れて等方的になったものを図4に示す。このように、本発明の複合化金属水酸化物は、正8面体に近い形状のものも含むのである。すなわち、基底面の長軸径と基底面間の厚みとの比率(長軸径/厚み)は、1~9が好適である。この長軸径と厚みとの比率の上限値としてより好適なのは、7である。なお、上記ミラー・ブラベー指数において、「1バー」は、「 $\bar{1}$ 」と表示した。

【0013】このように、本発明の複合化金属水酸化物が、外周を囲む6つの面が、{10・1}に属する角錐面であることは、つぎのことからわかる。すなわち、本発明の複合化金属水酸化物の結晶を、c軸方向から走査型電子顕微鏡で観察すると、この結晶は、c軸を回転軸とする3重回転対称を呈している。また、粉末X線回折による格子定数の測定値を用いた(10・1)面と{10・1}の型面との面間角度の計算値が、走査型電子顕微鏡観察における面間角度の測定値とほぼ一致する。

【0014】さらに、本発明の複合化金属水酸化物は、粉末X線回折における(110)面のピークの半価幅 B_{110} と、(001)面のピークの半価幅 B_{001} との比(B_{110}/B_{001})が、1.4以上である。このことから、c軸方向への結晶性が良いことと、厚みが成長していることが確認できる。すなわち、従来の水酸化マグネシウム等の結晶では、c軸方向への結晶が成長しておらず、(001)面のピークがブロードで半価幅 B_{001} も大きくなる。したがって(B_{110}/B_{001})の値は、

小さくなる。これに対し、本発明の複合化金属水酸化物では、c軸方向の結晶性が良いために、(001)面のピークが鋭く、細くなり、半価幅 B_{001} も小さくなる。したがって(B_{110}/B_{001})の値が大きくなるのである。

【0015】すなわち、本発明者らは、良好な流動性ととも、耐湿性および難燃性に優れる封止材料を得るために一連の研究を重ねた。その結果、上記多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物〔(C)成分〕とイオン捕捉剤〔(D)成分〕を併用することにより、優れた流動性および難燃性が付与され、しかも封止材料中の不純物となるものが上記イオン捕捉剤〔(D)成分〕により捕捉されて上記不純物に起因した耐湿性低下の発生を抑制し高い信頼性を有する半導体装置を得ることのできる封止材料が得られることを見出し本発明に到達した。

【0016】そして、上記特定の複合化金属水酸化物〔(C)成分〕として、前記粒度分布(c1)~(c3)を有するものを用いる場合、流動性および難燃性に一層優れるようになる。

【0017】さらに、含窒素有機化合物を併用すると、所望の難燃性を得るための上記特定の複合化金属水酸化物〔(C)成分〕の使用量を低減することができ、流動性の観点からより一層好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

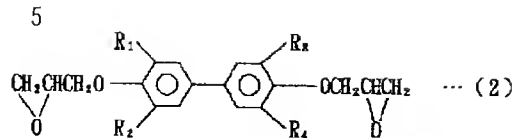
【0019】本発明の半導体封止用樹脂組成物は、エポキシ樹脂(A成分)と、フェノール樹脂(B成分)と、多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物(C成分)と、イオン捕捉剤(D成分)を用いて得られるものであり、通常、粉末状あるいはこれを打錠したタブレット状になっている。または、樹脂組成物を溶融混練した後、略円柱状等の顆粒体に成形した顆粒状、さらにシート状に成形したシート状の封止材料となっている。

【0020】上記エポキシ樹脂(A成分)としては、特に限定するものではなく従来公知の各種エポキシ樹脂が用いられる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等があげられる。

【0021】そして、上記エポキシ樹脂のなかでも、ビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが好ましく、例えば、下記の一般式(2)で表されるビフェニル型エポキシ樹脂が用いられる。

【0022】

【化3】

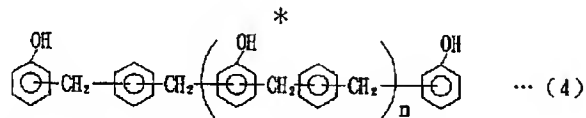
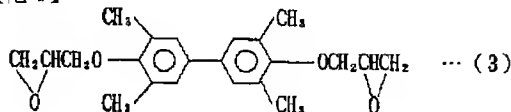


〔上記式(2)において、 $R_1 \sim R_4$ は、水素原子または炭素数1～5のアルキル基であって、相互に同じであっても異なってもよい。〕

【0023】上記一般式(2)中の $R_1 \sim R_4$ で表される、—H(水素)または炭素数1～5のアルキル基のうち、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状または分岐状の低級アルキル基があげられ、特にメチル基が好ましく、上記 $R_1 \sim R_4$ は互いに同一であっても異なってもよい。なかでも、低吸湿性および反応性という観点から、上記 $R_1 \sim R_4$ が全てメチル基である下記の式(3)で表される構造のビスフェニル型エポキシ樹脂を用いることが特に好適である。

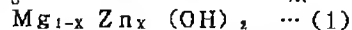
【0024】

【化4】



〔上記式(4)において、 n は0～40である。〕

【0027】そして、上記エポキシ樹脂(A成分)と上記フェノール樹脂(B成分)の配合割合は、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量当たり、フェノール樹脂中の水酸基が0.7～1.3当量となるように設定することが好ましく、なかでも0.9～1.1当量となるよう設定することが特に好ましい。



〔上記式(1)において、 x は0.01～0.5の正の数である。〕

【0030】このような結晶形状が多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物は、例えば、複合化金属水酸化物の製造工程における各種条件等を制御することにより、縦、横とともに厚み方向(c軸方向)への結晶成長が大きい、所望の多面体形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体等の形状を有する複合化金属水酸化物を得ることができる。

【0031】本発明に用いられる多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物は、その一例として結晶外形が略8面体の多面体構造を示し、アスペクト比が1～8程度、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4に調整されたもので、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、まず、水酸化マグネシウム水溶液に

* 【0025】上記エポキシ樹脂(A成分)とともに用いられるフェノール樹脂(B成分)は、上記エポキシ樹脂の硬化剤として作用するものであって、特に限定するものではなく従来公知のものが用いられる。例えば、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA型ノボラック、ナフトールノボラックおよびフェノールアラールキル樹脂等があげられる。なかでも、上記エポキシ樹脂(A成分)としてビスフェニル型エポキシ樹脂を用いる場合には、フェノール樹脂として下記の一般式(4)で表されるフェノールアラールキル樹脂を用いることが好ましい。

【0026】

【化5】

※ 【0028】そして、上記A～B成分とともに用いられる多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物(C成分)は、下記の一般式(1)で表され、かつ結晶形状が多面体形状を有するものである。

【0029】

【化6】

硝酸亜鉛化合物を添加し、原料となる部分複合化金属水酸化物を作製する。ついで、この原料を、800～1500℃の範囲で、より好ましくは1000～1300℃の範囲で焼成することにより、複合化金属水酸化物を作製する。この複合化金属水酸化物は、 $m(MgO) \cdot n(ZnO)$ の組成で示されるが、さらにカルボン酸、カルボン酸の金属塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種を上記複合化金属水酸化物に対して酢酸が約0.1～6mol%共存する水媒体中の系で攪拌しながら40℃以上の温度で水和反応させることにより、 $Mg_{1-x}Zn_x(OH)_2$ で示される、本発明の多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物を作製することができる。

【0032】上記製法において、原料としては、上述した方法で得られる部分複合化金属水酸化物だけでなく、例えば、共沈法によって得られる複合化金属水酸化物、水酸化マグネシウムとZnの混合物、酸化マグネシウムとZn酸化物の混合物、炭酸マグネシウムとZn炭酸塩との混合物等も用いることができる。また、水和反応時の攪拌は、均一性や分散性の向上、カルボン酸、カルボン酸の金属塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種との接触効率向上等のため、強攪拌が好ましく、さらに強力な高剪断攪拌であればなお好ましい。このような攪拌は、例えば、回転羽根式の攪拌機において、回転羽根の周速を5m/s以上として行うのが好ましい。

【0033】上記カルボン酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくはモノカルボン酸、オキシカルボン酸（オキシ酸）等があげられる。上記モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、アクリル酸、クロトン酸等があげられ、上記オキシカルボン酸（オキシ酸）としては、例えば、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 α -オキシ酪酸、グリセリン酸、サリチル酸、安息香酸、没食子酸等があげられる。また、上記カルボン酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛等があげられる。そして、上記無機酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸、塩酸等があげられる。また、上記無機酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛等があげられる。

【0034】そして、上記多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物（C成分）としては、下記に示す粒度分布（c1）～（c3）を有することが好ましい。なお、下記に示す粒度分布の測定には、レーザー式粒度測定機を使用する。

（c1）粒径1.3 μ m未満のものが10～55重量%。

（c2）粒径1.3～2.0 μ m未満のものが35～65重量%。

（c3）粒径2.0 μ m以上のものが10～30重量%。

【0035】上記粒度分布において、粒度分布（c1）の粒径1.3 μ m未満のものが10重量%未満の場合は、難燃性の効果が乏しくなり、逆に55重量%を超え多くなると、流動性が損なわれる傾向がみられるようになる。また、粒度分布（c3）の2.0 μ m以上のものが10重量%未満では、流動性が低下し、逆に30重量%を超え多くなると、難燃性の効果が乏しくなる傾向がみられる。なお、上記粒度分布（c1）における粒径の通常の下限値は0.1 μ mであり、上記粒度分布（c3）における粒径の通常の上限値は15 μ mである。

【0036】さらに、上記（C）成分である多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物の比表面積が2.0～4.0m²/gの範囲であることが好ましい。なお、上記（C）成分の比表面積の測定は、BET吸着法により測定される。

【0037】また、上記多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物（C成分）のアスペクト比は、通常1～8、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4である。ここでいうアスペクト比とは、複合化金属水酸化物の長径と短径との比で表したものである。すなわち、アスペクト比が8を超えると、この複合化金属水酸化物を含有する樹脂組成物が溶融したときの粘度低下に対する効果が乏しくなる。そして、本発明の半導体封止用樹脂組成物の構成成分として用いられる場合には、一般的に、アスペクト比が1～4のものが用いられる。

【0038】なお、本発明においては、上記（C）成分である多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物とともに従来の薄平板形状の複合化金属水酸化物を併用することができる。そして、本発明の半導体封止用樹脂組成物が溶融したときの粘度低下および流動性の効果の発現という点から、用いられる複合化金属水酸化物全体（従来の薄平板形状を含む）中の、多面体形状の複合化金属水酸化物の占める割合を30～100重量%の範囲に設定することが好ましい。すなわち、多面体形状の複合化金属水酸化物の占める割合が30重量%未満では樹脂組成物の粘度低下の効果および流動性の向上効果が乏しくなる。

【0039】上記多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物（C成分）を含む複合化金属水酸化物の含有量は、樹脂組成物全体の0.1～30重量%、特に0.5～25重量%の範囲に設定することが好ましい。すなわち、上記複合化金属水酸化物が0.1重量%未満では、十分な難燃効果を得ることが困難であり、また、30重量%を超えると、流動性が低下し、ワイヤー流れ等の不良を引き起こす傾向がみられるからである。

【0040】上記A～C成分とともに用いられるイオン捕捉剤（D成分）としては、例えば、水酸化ビスマス、協和化学社製のDHT-4Aに代表されるハイドロタルサイト類化合物、五酸化アンチモン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、陰イオンを選択的に捕捉するという観点およびノンアンチモンの観点から、水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物が好ましく用いられる。また、上記イオン捕捉剤（D成分）としては、流動性の観点からレーザー式粒度測定機による平均粒径0.1～50 μ mの範囲のものを好ましい。

【0041】上記イオン捕捉剤（D成分）の含有割合は、半導体封止用樹脂組成物中0.01～2重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは0.01～1重量%である。すなわち、0.01重量%未満のよ

うに少な過ぎると、イオンの捕捉が効果的に行われず、結果、優れた耐湿性が得られ難く、逆に2重量%を超え多くなると、成形時のパッケージの汚れが生じる傾向がみられるからである。

【0042】上記A～D成分とともに、通常、無機質充填剤が用いられる。この無機質充填剤としては、破碎状、摩砕状、球状等特に限定するものではなく従来公知の各種充填剤があげられる。例えば、石英ガラス粉末、タルク、溶融シリカ粉末および結晶性シリカ粉末等のシリカ粉末、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、炭化珪素等があげられる。好ましくは流動性という観点から溶融シリカ粉末、とりわけ球状溶融シリカ粉末が用いられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、上記無機質充填剤としては、レーザー式粒度測定機による平均粒径が10～70 μ mの範囲であることが好ましく、より好ましくは10～50 μ mである。すなわち、先に述べたように、複合化金属水酸化物が前記粒度分布(c1)～(c3)を有するとともに、無機質充填剤の平均粒径が上記範囲内であると、樹脂組成物の良好な流動性が得られる。

【0043】上記無機質充填剤の含有量は、半導体封止用樹脂組成物全体の60～95重量%となるよう設定することが好ましい。

【0044】なお、本発明に係る半導体封止用樹脂組成物には、上記A～D成分および無機質充填剤以外に、硬化促進剤、顔料、離型剤、表面処理剤、可撓性付与剤、接着付与剤等を必要に応じて適宜に添加することができる。

【0045】上記硬化促進剤としては、特に限定するものではなくエポキシ基と水酸基の反応を促進するものであればよく、例えば、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケン系化合物、トリエチレンジアミン等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等のリン系化合物等があげられる。これら化合物は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0046】上記顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン等があげられる。また、上記離型剤としては、カルナバワックス、ポリエチレンワックス、パラフィンや脂肪酸エステル、脂肪酸塩等があげられる。

【0047】さらに、上記表面処理剤としては、シランカップリング剤等のカップリング剤があげられる。また、上記可撓性付与剤としては、各種シリコン化合物やブタジエン-アクリロニトリルゴム等があげられる。

【0048】また、本発明に係る半導体封止用樹脂組成物では、上記各成分に加えてさらに有機系難燃剤あるいは赤リン系難燃剤を併用すると、上記多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物(C成分)を含有する複合化金属水酸化物の使用量を低減させることができ好ましい。上記有機系難燃剤としては、含窒素有機化合物、含

リン有機化合物、ホスファゼン系化合物等があげられるが、特に含窒素有機化合物が好ましく用いられる。

【0049】上記含窒素有機化合物としては、例えば、メラミン誘導体、シアヌレート誘導体、イソシアヌレート誘導体等の複素環骨格を有する化合物があげられる。これら有機系難燃剤は単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0050】上記有機系難燃剤は、前記複合化金属水酸化物と予め機械的に混合した後配合してもよいし、有機系難燃剤を溶剤に溶解してこれに前記複合化金属水酸化物を添加して脱溶剤し表面処理したものをを用いてもよい。

【0051】そして、上記有機系難燃剤の含有量は、エポキシ樹脂組成物全体の0.5～30重量%の範囲に設定することが好ましい。特に好ましくは1～5重量%である。

【0052】一方、上記赤リン系難燃剤としては、赤リン粉末、あるいはこの赤リン粉末表面を各種有機物、無機物で保護コートした赤リン粉末をあげることができる。そして、上記赤リン系難燃剤の含有量は、上記有機系難燃剤の場合と同様、エポキシ樹脂組成物全体の0.03～10重量%の範囲に設定することが好ましく、特に好ましくは0.05～5重量%である。

【0053】上記有機系難燃剤は、前記複合化金属水酸化物と予め機械的に混合した後配合してもよいし、有機系難燃剤を溶剤に溶解してこれに前記複合化金属水酸化物を添加して脱溶剤し表面処理したものをを用いてもよい。

【0054】そして、本発明に係る半導体封止用樹脂組成物において、前記A～D成分を含む各成分の好適な組み合わせは、つぎのとおりである。すなわち、エポキシ樹脂(A成分)のなかでも、流動性が良好であるという点からビフェニル系エポキシ樹脂が好ましく、またフェノール樹脂(B成分)としては、その流動性という観点からフェノールアラキル樹脂が好ましい。そして、イオン捕捉剤(D成分)として水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物が好ましく、さらに無機質充填剤としては、溶融シリカ粉末を用いることが好ましい。さらに、これら各成分に加えて、上記のような複合化金属水酸化物を用いた場合、離型性が低下する傾向がみられることから、ワックス類を用いることが好ましい。

【0055】本発明に係る半導体封止用樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、エポキシ樹脂(A成分)、フェノール樹脂(B成分)、多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物(C成分)、イオン捕捉剤(D成分)および無機質充填剤ならびに必要なに応じて他の添加剤を所定の割合で配合しミキサー等で十分に混合する。つぎに、この混合物をミキシングロール機やニーダー等の混練機を用いて加熱状態で溶融混練し、これを室温に冷却する。そして、公

知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程によって目的とする半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0056】あるいは、上記半導体封止用樹脂組成物の混合物を混練機に導入して熔融状態で混練した後、これを略円柱状の顆粒体やペレット状に連続的に成形するという一連の工程によっても半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0057】さらに、上記半導体封止用樹脂組成物の混合物をパレット上に受け入れし、これを冷却後、プレス圧延、ロール圧延、あるいは溶媒を混合したものを塗工してシート化する等の方法によりシート状の半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0058】このようにして得られる半導体封止用樹脂組成物（粉末状、タブレット状、顆粒状等）を用いての半導体素子の封止方法は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形等の公知の成形方法によって行うことができる。

【0059】また、上記シート状の半導体封止用樹脂組成物を用いて、例えば、つぎのようにしてフリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。すなわち、上記シート状半導体封止用樹脂組成物を、接合用バンプを備えた半導体素子の電極面側に、あるいは、回路基板のバンプ接合部側に配置し、上記半導体素子と回路基板とをバンプ接合するとともに両者を樹脂封止による接着封止を行うことによりフリップチップ実装して半導体装置を製造することができる。

【0060】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0061】まず、下記に示す各材料を準備した。

【0062】〔エポキシ樹脂〕4, 4'-ビス(2, 3*

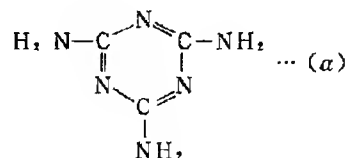
*-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニル

【0063】〔フェノール樹脂〕前記式(4)で表されるフェノールアルキル樹脂（水酸基当量174、軟化点70℃）

【0064】〔硬化促進剤〕トリフェニルホスフィン

【0065】〔含窒素有機化合物〕下記の構造式(α)で表されるメラミン

【化7】



【0066】〔水酸化ビスマス〕Bi(OH)₃（平均粒径5μm）

【0067】〔ハイドロタルサイト類化合物〕Mg_{4.3}Al₂(OH)_{12.6}CO₃・3.5H₂O（平均粒径2μm）（DHT-4A、協和化学社製）

【0068】〔無機質充填剤〕溶融シリカ粉末（球形、平均粒径25μm、比表面積1.4m²/g）

【0069】〔シランカップリング剤〕β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

【0070】〔複合化金属水酸化物〕また、実施例に先立って下記の表1～表2に示す多面体形状の複合化金属水酸化物を準備した。なお、多面体形状の複合化金属水酸化物は、先に述べた多面体形状の複合化金属水酸化物の製造方法に準じて作製した。

【0071】

【表1】

		組成式	平均粒径	塩素イオン含有量
多面体形状の複合化金属水酸化物	A	Mg _{0.1} Zn _{0.2} (OH) ₂	1.7μm	2ppm
	B	Mg _{0.1} Zn _{0.2} (OH) ₂	1.8μm	70ppm

【0072】

【表2】

		粒度分布の構成 (重量%)			最大径 (μm)
		1.3 μm未満	1.3~ 2.0μm 未満	2.0 μm以上	
多面体形状の複合化金属水酸化物	A	14	61	25	4.5
	B	10	65	25	6.2

【0073】

【実施例1～8、比較例1～2】ついで、下記の表3～表4に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキシングロール機（温度100℃）で3分間熔融混練を行い、冷却固化した後粉碎して目的とする粉末状エポキシ樹脂組成物を得た。

【0074】

【表3】

(重量部)

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
エポキシ樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100
フェノール樹脂		90	90	90	90	90	90	90	90
硬化促進剤		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	3.5
複合化金属水酸化物	A	100	540	—	—	540	540	100	40
	B	—	—	100	540	—	—	—	—
含窒素有機化合物		—	—	—	—	—	—	20	40
水酸化ビスマス		2	—	—	—	0.5	36	—	—
ハイドロタルサイト類化合物		—	3	2	4	—	—	3	3
無機質充填剤		1500	1060	1500	1060	1060	1060	1480	1520
シランカップリング剤		4	4	4	4	4	4	4	4
カルナバワックス		5	5	5	5	5	5	5	5
カーボンブラック		4	4	4	4	4	4	4	4
複合化金属水酸化物の含有量 (重量%)		5.53	29.9	5.53	29.8	29.9	29.3	5.53	2.21
イオン捕捉剤の含有量* (重量%)		0.11	0.17	0.11	0.22	0.01	1.95	0.17	0.17

* : イオン捕捉剤 (水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物)

【0075】

【表4】

(重量部)

	比較例	
	1	2
エポキシ樹脂	100	100
フェノール樹脂	90	90
硬化促進剤	2.5	2.5
複合化金属水酸化物	A	—
	B	540
含窒素有機化合物	—	—
水酸化ビスマス	—	—
ハイドロタルサイト類化合物	—	—
無機質充填剤	1060	1560
シランカップリング剤	4	4
カルナバワックス	5	5
カーボンブラック	4	4
複合化金属水酸化物の含有量 (重量%)	29.9	2.22
イオン捕捉剤の含有量* (重量%)	0	0

* : イオン捕捉剤 (水酸化ビスマス、ハイドロタルサイト類化合物)

【0076】このようにして得られた実施例および比較 50

例のエポキシ樹脂組成物を用いて、タブレット化し、成形条件 $175^{\circ}\text{C} \times 70\text{kg}/\text{cm}^2 \times 120$ 秒間で難燃性試験片 ($12.5\text{mm} \times 128.0\text{mm} \times$ 厚み 0.79mm) を成形した。また、TOWA自動成形機でLQFP-144 (大きさ: $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times$ 厚み 1.4mm) のパッケージを成形した。これら難燃性用試験片およびパッケージを用いて、難燃性および耐湿性を測定評価した。さらに、上記エポキシ樹脂組成物硬化体中の塩素イオン含有量を測定した。これらの結果を後記の表5～表6に併せて示す。

【0077】〔難燃性〕UL94 V-0規格の方法に従って難燃性を評価した。なお、合格とは1/32インチ94-V0合格を意味する。

【0078】〔耐湿性〕このようにしてA1配線TEGを搭載し作製した半導体装置を用いて、プレッシャークーラー試験 (PCTテスト) をバイアスを印加して行った (条件: $130^{\circ}\text{C}/85\%\text{RH}$ 、 30V バイアス)。なお、不良モードはオープン不良を測定し、不良発生までの時間を求めた。

【0079】〔硬化物中の塩素イオン含有量〕上記エポキシ樹脂組成物硬化体の粉体化合物 5g と蒸留水 50cc を専用の抽出容器に入れ、この容器を 160°C の乾燥機内に20時間放置して抽出水 (pH $6.0 \sim 8.0$) を抽出した。そして、上記抽出水をイオンクロマト分析して塩素イオン量 (α) を測定した。この塩素イオン量 (α) は樹脂組成物硬化体中のイオン量を10倍に希釈した値であるため、下記に示す式により樹脂組成物硬化

体1 gあたりの塩素イオン量 (μg) を算出した。

【0080】

*

樹脂組成物硬化体1 gあたりの塩素イオン量 (μg) $= a \times (50/5)$

【0081】つぎに、各エポキシ樹脂組成物を用い、下記の方法に従ってスパイラルフロー値およびフローテスト粘度を測定した。これらの結果を後記の表5～表6に併せて示す。

【0082】〔スパイラルフロー値〕スパイラルフロー測定用金型を用い、 $175 \pm 5^\circ\text{C}$ にてEMMI 1-6に準じてスパイラルフロー値を測定した。

【0083】〔フローテスト粘度〕上記各エポキシ樹脂

*【数1】

※樹脂組成物を2 g精秤し、タブレット状に成形した。そして、これを高化式フローテストのポット内に入れ、10 kgの荷重をかけて測定した。溶融したエポキシ樹脂組成物がダイスの穴 (直径1.0 mm×10 mm) を通過して押し出されるときピストンの移動速度からサンプルの溶融粘度を求めた。

【0084】

【表5】

	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
難燃性(UL 94V-0)	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
耐湿性(時間)	540	600	540	620	540	640	520	480
塩素イオン含有量(μg)	4.5	4.0	4.6	3.8	4.7	3.3	4.1	4.4
スパイラルフロー値(cm)	79	74	78	74	78	72	80	85
フローテスト粘度(Pa·s)	24	28	22	29	22	31	22	17

【0085】

【表6】

	比較例	
	1	2
難燃性(UL 94V-0)	合格	合格
耐湿性(時間)	80	120
塩素イオン含有量(μg)	26.6	23.9
スパイラルフロー値(cm)	70	86
フローテスト粘度(Pa·s)	30	16

【0086】上記表5および表6の結果から、実施例品は優れた難燃性を示し、さらに、塩素イオン含有量が少なく耐湿性においても良好な結果が得られた。また、流動性に関しても良好な結果が得られた。これに対して、比較例品は、耐湿性に劣っていることがわかる。

【0087】さらに、前記実施例1における、エポキシ樹脂成分を、前記式(2)中の $R_1 \sim R_4$ が全て水素となるビフェニル型エポキシ樹脂と、前記式(2)中の $R_1 \sim R_4$ が全てメチル基となるビフェニル型エポキシ樹脂を重量比率で1:1となるように配合した混合系のエポキシ樹脂に代えた。それ以外は実施例1と同様の配合割合に設定してエポキシ樹脂組成物を作製した。このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記と同様の測定・評価を行った結果、上記実施例と略同様の良好な結果が得られた。

【0088】

【発明の効果】以上のように、本発明は、前記一般式

(1)で表される多面体形状の複合化金属水酸化物(C成分)とともにイオン捕捉剤(D成分)を含有する半導体封止用樹脂組成物である。このように、上記多面体形状の複合化金属水酸化物(C成分)を用いるため、優れた難燃性および流動性を備えるとともに、イオン捕捉剤(D成分)を含有するため樹脂組成物中の不純物が捕捉され、結果、耐湿信頼性にも優れたものが得られる。したがって、この半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止することにより、耐湿性に優れた高信頼性の半導体装置を得ることができる。

【0089】そして、上記特定の複合化金属水酸化物(C成分)として、前記粒度分布(c1)～(c3)を有するものを用いることにより、流動性および難燃性に一層優れたものが得られる。

【0090】さらに、含窒素有機化合物を併用すると、所望の難燃性を得るための上記特定の複合化金属水酸化物(C成分)の使用量を低減することができ、流動性の観点からより一層好ましい。

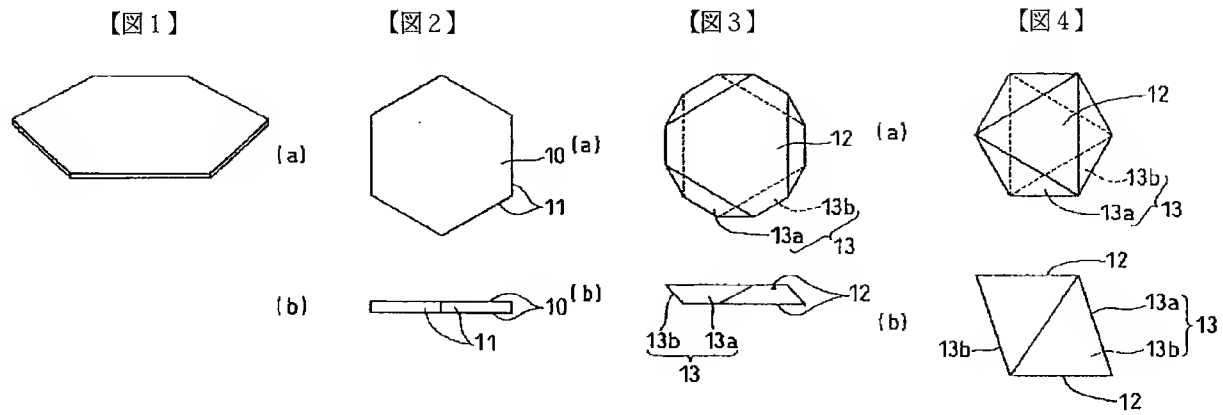
【図面の簡単な説明】

【図1】従来の複合化金属水酸化物の結晶形状の一つである六角板状形状を示す斜視図である。

【図2】従来の複合化金属水酸化物の外形を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図である。

【図3】本発明の複合化金属水酸化物の外形の一例を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図である。

【図 4】本発明の複合化金属水酸化物の外形の他の例を示す説明図であり、(a)は平面図、(b)は側面図で*



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H01L 23/31

識別記号

F I

タームコード(参考)

(72)発明者 山口 美穂
大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CD001 DE076 DE097 DE106
DE127 DE287 FD207 GQ05
4J036 FA03 FB07 JA07
4M109 AA01 CA21 EB07